

(19)【発行国】日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)【公開番号】特開平 7 - 9 7 4 9 9

(43)【公開日】平成 7 年 (1 9 9 5) 4 月 1 1 日

(51)【国際特許分類第 6 版】

C08L 43/04 LKA

C08K 3/34

G02B 1/04 7724-2K

【審査請求】未請求【請求項の数】2【出願形態】O L【全頁数】4

(21)【出願番号】特願平 5 - 2 4 1 3 9 4

(22)【出願日】平成 5 年 (1 9 9 3) 9 月 2 8 日

(71)【出願人】

【識別番号】0 0 0 1 1 3 2 6 3

【氏名又は名称】ホーヤ株式会社

【住所又は居所】東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号

(72)【発明者】

【氏名】青山 昌弘

【住所又は居所】東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】湯川 博

【住所又は居所】東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】杉村 光男

【住所又は居所】東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】土岐 元幸

【住所又は居所】京都府京都市下京区中堂寺南町 1 7 京都リサーチパーク サイエンスビル 株式会社関西新技術研究所内

(72)【発明者】

【氏名】山口 日出樹

【住所又は居所】京都府京都市下京区中堂寺南町 1 7 京都リサーチパーク サイエンスビル 株式会社関西新技術研究所内

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】中村 静男（外1名）

(54)【発明の名称】レンズ用無機・有機ハイブリッド材料

(57)【要約】

【目的】 SiO_2 系3次元微細構造体中にポリマーを分散させた、透明で優れた光学特性を有するレンズ用無機・有機ハイブリッド材料を提供する。

【構成】 本発明のレンズ用無機・有機ハイブリッド材料は、一般式(1)で表される有機珪素化合物と、該有機珪素化合物とラジカル重合可能なモノマーとの共重合体を、 SiO_2 系3次元微細構造体中に分散させたものである。

【化1】（ここで、 R_1 はメタクリロキシ基、アクリロキシ基、またはビニル基含有有機基を表し、 R_2 は炭素数1～6のアルキル基、アルコキシアルキル基、またはアリール基を表す。）

【特許請求の範囲】

【請求項1】 SiO_2 系3次元微細構造体中にポリマーが分散されている無機・有機ハイブリッド材料において、前記ポリマーが、一般式(1)で表される有機珪素化合物と、該有機珪素化合物とラジカル重合可能なモノマーとの共重合体であることを特徴とするレンズ用無機・有機ハイブリッド材料。

【化1】

（ここで、 R_1 はメタクリロキシ基、アクリロキシ基、またはビニル基含有有機基を表し、 R_2 は炭素数1～6のアルキル基、アルコキシアルキル基、またはアリール基を表す。）

【請求項2】 SiO_2 系3次元微細構造体が加水分解重合性有機珪素化合物から作られたものであり、該加水分解重合性有機珪素化合物が、一般式(2)で表される有機珪素化合物であることを特徴とする請求項1記載のレンズ用無機・有機ハイブリッド材料。

【化2】

（ここで、 R_3 は炭素数1～6のアルキル基、ビニル基、アリール基、またはエポキシ基含有有機基を表し、 R_4 は炭素数1～6のアルキル基、アルコキシアルキル基、またはアリール基を表し、 m は3または4、 n は0または1の整数、 $m+n=4$ である。）

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、レンズ用無機・有機ハイブリッド材料に係り、詳しくは SiO_2 系3次元微細構造中に有機ポリマーが分散されているレンズ用無機・有機ハイブ

リッド材料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、無機化合物と有機ポリマーの複合体については、様々な提案がなされているが、これらのほとんどは不透明なものが多く、その用途は制約されていた。一方、透明な無機・有機ハイブリッド材料として、金属酸化物の3次元微細構造体中にポリオキサゾリンやポリビニルピロリドン等のアミド結合を持つポリマーを均一に分散させたものが提案されている（特開平3-212451号公報）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、優れた光学特性を持つことが知られている（メタ）アクリル系ポリマーやスチレンポリマーを金属酸化物の3次元微細構造体中に分散させて、透明で優れた光学特性を有する無機・有機ハイブリッド材料を得る技術については、未だ知見が得られていないのが実情である。

【0004】本発明の目的は、優れた光学特性を持つポリマー（（メタ）アクリル系ポリマーやスチレンポリマー等）をSiO₂系3次元微細構造体中に分散させて、透明で光学特性に優れたレンズ用無機・有機ハイブリッド材料を得ることにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明者らは鋭意検討の結果、下記一般式（1）で表される有機珪素化合物と、該有機珪素化合物とラジカル重合可能なモノマーとの共重合体が、SiO₂系3次元微細構造体中に均一に分散可能であり、得られる無機・有機ハイブリッド材料が透明性に優れレンズ材料として好適であることを見出した。

【0006】本発明は、上記知見に基づいて完成したものであり、SiO₂系3次元微細構造体中にポリマーが分散されている無機・有機ハイブリッド材料において、上記ポリマーが、一般式（1）で表される有機珪素化合物と、該有機珪素化合物とラジカル重合可能なモノマーとの共重合体であることを特徴とするレンズ用無機・有機ハイブリッド材料を要旨とする。

【化3】

（ここで、R₁はメタクリロキシ基、アクリロキシ基、またはビニル基含有有機基を表し、R₂は炭素数1～6のアルキル基、アルコキシアルキル基、またはアリール基を表す。）以下、本発明を詳説する。本発明のレンズ用無機・有機ハイブリッド材料において必須の構成要素であるSiO₂系3次元微細構造体は、SiO₂が重合した状態で3次元的に微細なネットワークを形成している構造体を意味する。この構造体は、SiO₂とともに、所望によりTiO₂、ZrO₂、GeO₂などの金属酸化物を、本発明の目的に反しない程度に含むことができる。

【0007】SiO₂系3次元微細構造体には、例えば加水分解重合性有機珪素化合物から作られたものが用いられる。加水分解重合性有機珪素化合物からのSiO₂系3次元微細構造の形成は、通常のゾルゲル法により行われる。

【0008】加水分解重合性有機珪素化合物は、一般式（2）で表される3官能または4官能の化合物である。

【化4】

(ここで、R1は炭素数1～6のアルキル基、ビニル基、アリール基、またはエポキシ基含有有機基を表し、R2は炭素数1～6のアルキル基、アルコキシアルキル基、またはアリール基を表し、mは3または4、nは0または1の整数、 $m+n=4$ である。)

このような3官能または4官能の加水分解重合性有機珪素化合物の具体例としては、メチルトリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、テトラプロポキシシランなどが挙げられる。なお、3官能の加水分解重合性有機珪素化合物のみでSiO₂系3次元微細構造を形成した場合、得られる無機・有機ハイブリッド材料が白濁することがあるので、4官能の加水分解重合性有機珪素化合物を混合することが好ましい。両者の混合比は、使用するポリマー成分の種類にもよるが、一般に4官能の加水分解重合性有機珪素化合物を20モル%以上混合するのが好ましい。

【0009】本発明の無機・有機ハイブリッド材料において使用されるポリマーは、一般式(1)で表される有機珪素化合物と、該有機珪素化合物とラジカル重合可能なモノマーとの共重合体である。

【化5】

(ここで、R1はメタクリロキシ基、アクリロキシ基、またはビニル基含有有機基を表し、R2は炭素数1～6のアルキル基、アルコキシアルキル基、またはアリール基を表す。)一般式(1)で表される有機珪素化合物としては、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0010】また、一般式(1)で表される有機珪素化合物とラジカル重合可能なモノマーとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート等のメタクリレートや、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート等のアクリレートや、スチレン、メチルスチレン、クロルスチレン等が挙げられる。

【0011】一般式(1)で表される有機珪素化合物の配合量は、全モノマーに対して5モル%以上とされるのが好ましい。その理由は、5モル%未満であると、ラジカル重合可能なモノマーの種類にもよるが、得られる無機・有機ハイブリッド材料が白濁することがあるのに対し、5モル%以上であるときこのような問題がほとんど起こらないからである。

【0012】本発明の無機・有機ハイブリッド材料の製造は、通常次のように行われる。すなわちまず、トルエンやテトラヒドロフランのような溶媒中でラジカル重合開始剤の存在下でラジカル重合を行ってポリマー成分を合成し、これを再沈澱させることにより精製する。このポリマーを適当な溶媒に溶解させたものを、加水分解重合性有機珪素化合物の加水分解物に添加し十分に混合した後、ゾル化、ゲル化反応を進めながら溶媒を除去することによって、上記ポリマーがSiO₂系3次元微細構造体中に分散された無機・有機ハイブリッド材料を得る。

【0013】このようにして得られた無機・有機ハイブリッド材料は、透明性に優れ、レンズとして用いられるものである。

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。なお、実施例中の部は、特に記載がない限り重量部を意味する。

実施例 1

(ポリマー成分の調製) γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 50 部と、メチルメタクリレート 34 部と、重合触媒としてアゾビスイソブチロニトリル 0.15 部を、トルエン 350 部に添加し、攪拌混合して均一な溶液とした。次いで、窒素雰囲気下で 60～70℃で 8 時間加熱して重合を行った。重合終了後、n-ヘキサンで再沈澱、乾燥を行い、34 部のポリマーを得た。このポリマーはアセトンおよびメタノールに可溶であった。(ハイブリッド材料の作製) テトラエトキシシラン 208 部と 0.05 規定の塩酸 90 部を混合し室温で 30 分間攪拌して均一な溶液とした。次いで、この溶液に、上記ポリマーをアセトン/メタノール (3/1) 溶媒に 25 重量%溶解させた溶液を 80 部添加して十分に攪拌混合した。上記混合液をポリプロピレン製のビーカーに入れ、46℃で 2 週間放置し、重合および乾燥を行い、無機・有機ハイブリッド材料を得た。得られた無機・有機ハイブリッド材料は、目視観察の結果、優れた透明性を有しており、レンズとして使用できるものであった。

【0015】

実施例 2

テトラエトキシシラン 208 部と 0.05 規定の塩酸 90 部の代わりに、テトラエトキシシラン 104 部とメチルトリエトキシシラン 89 部と 0.05 規定の塩酸 76 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行った。得られた無機・有機ハイブリッド材料は、実施例 1 のものと同様に、優れた透明性を有しており、レンズとして使用できるものであった。

【0016】実施例 3 (ポリマー成分の調製) γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 25 部と、メチルメタクリレート 34 部と、重合触媒としてアゾビスイソブチロニトリル 0.12 部を、トルエン 350 部に添加し、攪拌混合して均一な溶液とした。次いで、窒素雰囲気下で 60～70℃で 8 時間加熱して重合を行った。重合終了後、n-ヘキサンで再沈澱、乾燥を行い、30 部のポリマーを得た。このポリマーは、アセトンおよびメタノールに可溶であった。

(ハイブリッド材料の作製) テトラエトキシシラン 104 部と 0.05 規定の塩酸 45 部を混合し室温で 30 分間攪拌して均一な溶液とした。次いで、この溶液に、上記ポリマーをアセトン/メタノール (3/1) 溶媒に 25 重量%溶解させた溶液を 40 部添加して十分に攪拌混合した。上記混合液をポリプロピレン製のビーカーに入れ、46℃で 2 週間放置し重合および乾燥を行い、無機・有機ハイブリッド材料を得た。得られた無機・有機ハイブリッド材料は、実施例 1 のものと同様に、優れた透明性を有しており、レンズとして使用できるものであった。

【0017】比較例1（ポリマー成分の調製）一般式（1）の有機珪素化合物を用いず、メチルメタクリレート200部と、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.3部をトルエン800部に添加し、混合攪拌して均一な溶液とした。次いで、この溶液を室温で1時間窒素バブリングを行った。その後、窒素バブリングをしながら、60～70℃で8時間攪拌しながら重合を行った。重合終了後、ポリマーを再沈澱、乾燥させて、182部の水酸基含有ポリマーを得た。得られたポリマーはアセトンに可溶であった。（ハイブリッド材料の作製）テトラエトキシシラン208部と0.05規定の塩酸90部を混合し室温で2時間攪拌して溶液を得た。次いで、この溶液に、上記ポリマーをアセトンに10重量％溶解させた溶液を100部添加して十分に攪拌混合した。上記混合液をポリプロピレン製のビーカーに入れ、室温で3週間放置して重合および乾燥を行い、無機・有機ハイブリッド材料を得た。得られた無機・有機ハイブリッド材料は、白濁しており、光学用途に使用できないものであった。

【0018】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、一般式（1）で表される有機珪素化合物と、該有機珪素化合物とラジカル重合可能なモノマーとを共重合させることにより光学特性に優れたポリマーを得、このポリマーをSiO₂系3次元微細構造体中に導入するようにしたので、透明で光学特性に優れたレンズ用無機・有機ハイブリッド材料を得ることができる。